

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 09/937,469
Requester's Name: Peter Szekely
Phone No. : 308-2460
Fax No. : _____
Office Location: CP3 4013
Art Unit/Org. : 1714
Group Director: Stone
Is this for Board of Patent Appeals? No

PTO 2003-3385

S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: 5/12/03
Date Needed By: 6/26/03
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. X Patent Document No. 19734667
Language German
Country Code DE
Publication Date 2/18/99
No. of Pages _____ (filled by STIC)
2. _____ Article Author _____
Language _____
Country _____
3. _____ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

- ✓ Delivery to nearest EIC/Office Date: _____ (STIC Only)
✓ Call for Pick-up CE map Date: 6-4-03 (STIC Only)
Fax Back 110 Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

COPY/SEARCH

Processor: _____
Date assigned: _____
Date filled: _____
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Translation

Date logged in: 5-13-03
PTO estimated words: 7421
Number of pages: 21
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: MC
Assigned: _____ Priority: E
Returned: _____ Sent: 5-13-03
Returned: 6-4-03

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

N (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

PTO 03-3385

German Patent No.:
197 34 667 A1
[Offenlegungsschrift]

FLAME-RESISTANT, REINFORCED, POLYCARBONATE/ABS
MOLDING COMPOSITIONS

Dr. Thomas Eckel et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. JUNE 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT AND TRADEMARK OFFICE
PATENT NO.: 197 34 667 A1
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl.⁶: C 08 L 69/00
C 08 L 25/04
C 08 L 51/04
C 08 K 5/521
C 08 L 27/12
C 08 J 5/00
C 08 K 7/14
C 08 L 55/02
//((C08L 69/00, 55:02)

Filing No.: 197 34 667.7
Filing date: August 11, 1997
Date Laid-open to Public Inspection: February 18, 1999

FLAME-RESISTANT, REINFORCED, POLYCARBONATE/ABS MOLDING
COMPOSITIONS

[Flammwidrige, verstärkte Polycarbonat ABS-Formmassen]

Inventors: Dr. Thomas Eckel et al.
Applicant: BAYER AG

The following data have been taken from the documents that were filed by the applicant

Specification

The present invention pertains to reinforced, polycarbonate/ABS molding compositions that have been rendered flame-resistant by means of organic phosphorus compounds, whereby these molding compositions have an excellent level of mechanical properties.

Reinforced, polycarbonate/ABS molding compositions that have been rendered flame-resistant are already known.

Thus EP-A-0 754 531 describes, inter alia, flame-resistant molding compositions comprising polycarbonate, an ABS graft polymer and, optionally, SAN copolymers that have been reinforced with leaflet structured inorganic materials.

Flame-resistant polymer mixtures comprising an aromatic polycarbonate, a styrene-containing copolymer and/or graft polymer with oligomeric phosphates as flame protection agents and fibers as reinforcing materials are known from EP-A-0 363 608.

The teaching of EP-A-0 640 655 is concerned with flame-resistant molding compositions comprising aromatic polycarbonates, styrene-containing copolymers, graft polymers, and a mixture of monophosphates and oligophosphates that can optionally contain glass fibers as reinforcing materials.

The known molding compositions exhibit an inadequate level of properties, especially low rigidity or excessively poor flow characteristics, for certain purposes for which they are used, such as for the manufacture of molded objects with increased mechanical stressing, or for molded objects with a low wall thickness.

The problem of the present invention was therefore to provide flame-resistant, reinforced, polycarbonate/ABS molding compositions that have an excellent E modulus in addition to very good flame resistance, very good processing properties, and a high level of mechanical properties.

When using certain mixtures of polycarbonates with, in each case, distinctly different solution viscosities, it has now been found, surprisingly, that polycarbonate/ABS molding compositions result which have a distinctly better E [elastic] modulus, a higher notched bar impact strength, and better processing characteristics relative to molding compositions that contain only one polycarbonate with an appropriate average solution viscosity as the polycarbonate component.

The subject of the invention is therefore flame-resistant, reinforced, thermoplastic molding compositions containing

A. 5-95 parts by weight, and preferably 10-90 parts by weight, and especially preferably 20-80 parts by weight, of a mixture of two aromatic polycarbonates A.1 and A.2 of different solution viscosity, whereby

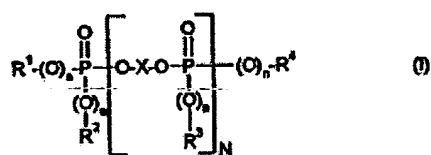
1. the relative solution viscosity of A.1 is 1.18-1.24,
2. the relative solution viscosity of A.2 is 1.24-1.34, and
3. the difference in the relative solution viscosities of A.1 and A.2 is greater than or equal to 0.06,

whereby one or more additional polycarbonates can be added to the mixture comprising A.1 and A.2,

B. 0-50 [parts by weight], and preferably 1-30, and especially preferably 2-25, of a vinyl (co)polymer comprising one or at least two ethylenically unsaturated monomers,

C. 0.5-60 parts by weight, and preferably 1-40 parts by weight, and especially preferably 2-30 parts by weight, of a graft polymer with a glass-transition temperature $<10^{\circ}\text{C}$, that is obtainable via the graft polymerization of at least 2 of the monomers that are selected from chloroprene, butadiene, isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate and (meth)acrylate esters with 1-18 C atoms in the alcohol component.

D. 0.5-20 parts by weight, and preferably 1-18 parts by weight, and especially preferably 2-15 parts by weight, of a phosphorus compound of formula (I)



in which

R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 , independently of one another, represent optionally halogenated C_1 - C_4 -alkyl, or they represent C_5 - C_6 -cycloalkyl, C_6 - C_{20} -aryl, or C_7 - C_{12} -aralkyl that are optionally substituted by a halogen and/or C_1 - C_4 -alkyl in each case,

the values of n are 0 or 1 independently of one another, and

N is 0-30, and

X represents a mononuclear or polynuclear aromatic residue with 6-30 C atoms,

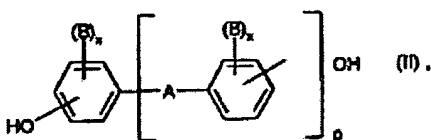
E. 0.05-5 parts by weight, and preferably 0.1-1 part by weight, and especially preferably 0.1-0.5 part by weight, of a fluorinated polyolefin, and

F. 1-40 parts by weight, preferably 3-30 parts by weight, and especially preferably 5-20 parts by weight, of an inorganic reinforcing material that is preferably fibrous.

The sum of all the parts by weight $A+B+C+D+E+F$ is 100.

Component A

Thermoplastic, aromatic polycarbonates that are suitable in accordance with the invention as component A are those based on diphenols of formula (II)



in which

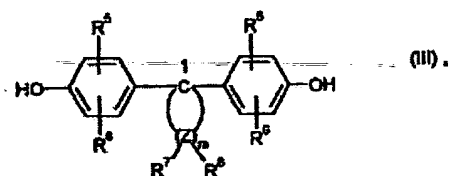
A is a single bond, C₁-C₅-alkylene, C₂-C₅-alkylidene, C₅-C₆-cycloalkylidene, -S-, -SO₂-, -O-, -CO-, or a C₆H₁₂-arylene residue that can optionally be condensed with additional aromatic rings that contain hetero atoms,

B represents groups, independently of one another, comprising in each case C₁-C₈-alkyl, preferably methyl or ethyl, or comprising C₆-C₁₀-aryl, preferably phenyl, or comprising C₇-C₁₂-aralkyl, preferably benzyl, or comprising a halogen, preferably chlorine or bromine,

the values of x, independently of one another, are 0, 1 or 2 in each case, and

p is 1 or 0,

or alkyl substituted dihydroxyphenylcycloalkanes of formula (III)



in which

R⁵ and R⁶, independently of one another, represent in each case a hydrogen, halogen, preferably chlorine or bromine, C₁-C₈-alkyl, preferably methyl or ethyl, C₅-C₆-cycloalkyl, C₆-C₁₀-aryl, preferably phenyl, and C₇-C₁₂-aralkyl, preferably phenyl-C₁-C₄-alkyl, especially benzyl,

m is a whole number from 4-7, and preferably 4 or 5,

R⁷ and R⁸ are individually selectable for each Z and, independently of one another, represent hydrogen or a C₁-C₆-alkyl, preferably hydrogen, methyl or ethyl,

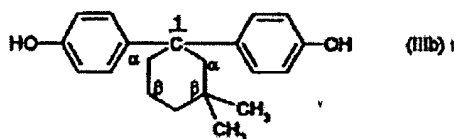
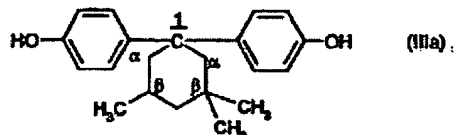
and

Z represents carbon, with the proviso that R⁷ and R⁸ simultaneously represent alkyl at at least one atom Z.

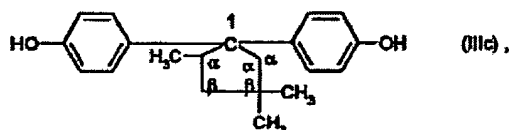
Suitable diphenols of formula (II) are, e.g., hydroquinone, resorcinol, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,4-bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 2,2-bis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, and 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

Preferred diphenols of formula (II) are 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane.

Preferred diphenols of formula (III) are dihydroxydiphenylcycloalkanes with 5 and 6 C atoms in the ring of the cycloaliphatic residue (($m = 4$ or 5 in formula (III)), such as, e.g., diphenols with the formulas



and



whereby 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexane (formula IIIa) is especially preferred.

The polycarbonates that are suitable in accordance with the invention and in accordance with component A can be branched in a known way, preferably via the incorporation of 0.05-2.0 mol%, based on the sum of the diphenols that are used of compounds with a functionality of three or more, e.g., those with three or more phenolic groups, e.g.

Phloroglucinol,

4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)heptene-2,

4,6-dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)heptane,

1,3,5-tri-(4-hydroxyphenyl)benzene,

1,1,1-tri-(4-hydroxyphenyl)ethane,

tri-(4-hydroxyphenyl)phenylmethane,

2,2-bis(4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)propane,

2,4-bis5-((4-hydroxyphenyl)isopropyl)phenol,

2,6-bis(2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methylphenol,

2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propane,

hexa-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenyl)ortho-terephthalic acid ester

tetra-(4-hydroxyphenyl)methane,

tetra-(4-(4-hydroxyphenylisopropyl)phenoxy)methane, and
1,4-bis((4',4''-dihydroxytriphenyl)methyl)benzene.

Some of the other trifunctional compounds are 2,4-dihydroxybenzoic acid, trimesic acid, cyanuric chloride, and 3,3-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindole.

In addition to bisphenol A homopolycarbonate, preferred polycarbonates are the copolycarbonates of bisphenol A with up to 15 mol% based on the sum of the diphenols of 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane.

The aromatic polycarbonates of component A can be exchanged, in part, for aromatic poly(ester carbonates).

The aromatic polycarbonates of component A can contain polysiloxane blocks. Their manufacture is described in, e.g., DE-OS 33 34 872 and US patent specification 3, 821, 325.

Aromatic polycarbonates and/or aromatic poly(ester carbonates) in accordance with component A are known in the literature, or are capable of being prepared in accordance with processes that are known in the literature (see e.g. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates," Interscience Publishers, 1964 and also DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396 in regard to the preparation of aromatic polycarbonates; see e.g. DE-OS 30 77 934 in regard to the preparation of aromatic poly(ester carbonates)).

The preparation of aromatic polycarbonates and/or poly(ester carbonates) can take place, for example, via the reaction of diphenols with carboxylic acid halides, preferably phosgene, and/or with aromatic dicarboxylic acid dihalides, preferably benzenedicarboxylic acid dihalides, using the phase-interfacial boundary process, optionally with use being made of chain-discontinuation agents, and optionally with use being made of branching agents with a functionality of three or more.

Based on the mixture of the polycarbonates A.1 and A.2, the proportion of A.1. is 5-95 wt%, and preferably 25-75 wt%, and especially 35-65 wt%, and the proportion by weight of A.2. is 95-5 wt%, and preferably 75-25 wt%, and especially 65-35 wt%.

The mixture of the polycarbonates A.1 and A.2 excels as a result of the feature that the relative solution viscosity of A.1 is 1.18-1.24, and the relative solution viscosity of A.2 is 1.24-1.34, and that the difference in the relative viscosities in solution between A.1 and A.2 is greater than or equal to 0.06, and especially greater than or equal to 0.09, i.e., the relative solution viscosity (A.2) minus the relative solution viscosity (A.1) ≥ 0.06 , and especially ≥ 0.09 . The relative solution viscosity is measured at 25°C at a concentration of 0.5 g/100 mL in CH₂Cl₂ as the solvent.

The polycarbonates A.1 and A.2 preferably have the same structures, i.e., they are assembled from the same monomers. The polycarbonates A.1 and A.2 and also a further added

polycarbonate (as described above for A.1 and A.2) are especially preferably assembled from the same monomers and have the same structure. A further polycarbonate is preferably added in a quantity of 30 wt% (based on the quantity of A.1 and A.2).

One or both polycarbonate components A.1 or A.2 in the mixture can be a recycled polycarbonate. The term recycled polycarbonate is to be understood to mean those products that have already been through one processing cycle and life cycle, and have been freed sufficiently well from adhering impurities by means of special processing procedures that they are suitable for further applications.

Component B

The thermoplastic polymer B, which is optionally present in the molding compositions in accordance with the invention, comprises (co)polymers of one or at least two ethylenically unsaturated monomers (vinyl monomers), such as, e.g., styrene, α -methylstyrene, nuclear substituted styrenes (e.g., halogen and/or alkyl nuclear substituted), acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride, N-substituted maleimides, and (meth)acrylate esters with 1-18 C atoms in the alcohol component.

The (co)polymers in accordance with component B are resinous and thermoplastic, and they are free from rubber compounds. The molding composition can also contain different (co)polymers B.

Preferred vinyl (co)polymers B are those comprising at least one monomer from the series styrene, α -methylstyrene, and/or nuclear substituted styrene, and/or methyl methacrylate (B.1) with at least one monomer from the series acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride, and/or N-alkyl and N-aryl substituted maleimide (B.2).

The proportion of monomer B.1 in the (co)polymer preferably is 50-99 wt%, or especially preferably 60-95 wt% [words missing] of the monomer B.2 preferably 1-50 wt%, and especially preferably 40-5 wt%.

Especially preferred (co)polymers B are those comprising styrene and acrylonitrile and optionally methyl methacrylate, or those comprising α -methylstyrene and acrylonitrile and optionally methyl methacrylate, or those comprising styrene and α -methylstyrene and acrylonitrile and optionally methyl methacrylate.

The copolymers in accordance with component B are known and can be manufactured by radical-type polymerization, especially by means of emulsion polymerization, suspension polymerization, solution polymerization, or bulk polymerization. The copolymers in accordance with component B preferably have molecular weights M_w (weight average, determined by means of light scattering or sedimentation) of between 15,000 and 200,000.

Especially preferred copolymers B in accordance with the invention are also randomly assembled copolymers comprising styrene and maleic anhydride that can preferably be manufactured by means of continuous polymerization, in the bulk phase or in the solution phase with incomplete extents of reaction, starting out from the corresponding monomers.

The proportions of the two components of the randomly assembled styrene/maleic anhydride copolymers that are suitable in accordance with the invention can be varied between wide limits. The preferred maleic anhydride content is 5-25 wt%.

Instead of styrene, the polymers can also contain nucleus substituted styrenes, such as p-methylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, and other substituted styrenes such as α -methylstyrene.

The molecular weights (number average M_n) of the randomly assembled styrene/maleic anhydride copolymers that are suitable in accordance with the invention and in accordance with component B can vary over a wide range. The range from 60,000-200,000 is preferred. A limiting viscosity of 0.3-0.9 (as measured in dimethyl formamide at 25°C; in this connection, see: Hoffmann, Krömer, and Kuhn: "Polymeranalytik I" [Polymer analysis I], Stuttgart, 1977; pages 316, et seq.) is preferred for these products.

Component C

Component C in accordance with the invention is represented by graft polymers that can also be contained in the molding composition in the form of a mixture. These comprise graft copolymers with rubber-elastic properties that are obtainable, in essence, from at least 2 of the following monomers: chloroprene, 1,3 butadiene isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate, and (meth)acrylate esters with 1-18 C atoms in the alcohol component; i.e., polymers such as those that are described in e.g. "Methoden der Organischen Chemie" [Methods of Organic Chemistry] (Houben-Weyl), Volume 14/1, Georg Thieme Publishing Company, Stuttgart 1961, pages 393-406, and by C.B. Bucknall in "Toughened Plastics," Appl. Science Publishers, London, 1977. Preferred polymers C are partially crosslinked, and possess gel contents of more than 20 wt%, and preferably more than 40 wt%, and especially more than 60 wt%.

Preferred graft polymers C comprise graft polymers comprising:

C.1 5-95 parts by weight, and preferably 30-80 parts by weight, of a mixture comprising

C.1.1 50-99 parts by weight styrene, α -methylstyrene, halogen or methyl nucleus substituted styrenes, methyl methacrylate, or mixtures of these compounds, and

C.1.2 5-50 parts by weight acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride, C₁-C₄-alkyl or phenyl-N-substituted maleimides, or mixtures of these compounds, onto

C.2 5-95 parts by weight, and preferably 20-70 parts by weight, of a diene and/or alkyl acrylate based polymer with a glass transition temperature below -10°C .

Preferred graft polymers C are, e.g., substrates C.2, such as the polybutadienes, butadiene/styrene copolymers, and acrylate rubber compounds, that are grafted with, e.g., styrene, and/or acrylonitrile, and/or alkyl (meth)acrylate esters; i.e., copolymers of the type that are described in DE-OS 16 94 173 (= US patent 3 564 077); or polybutadienes, butadiene/styrene, or butadiene/acrylonitrile copolymers, polyisobutenes, or polyisoprenes that are grafted with alkyl acrylate esters, alkyl methacrylate esters, vinyl acetate, acrylonitrile, styrene, and/or alkylstyrenes as described in, e.g., DE-OS 23 48 377 (= US patent 3 919 353).

Especially preferred polymers C are, e.g., ABS polymers as described in, e.g., DE-OS 20 35 390 (= US patent specification 3 644 574), or in DE-OS 22 48 242 (= GB patent specification 1 409 275).

Especially preferred graft polymers C are graft polymers that are obtainable as a result of the graft reaction of

α 10-70 wt%, and preferably 15-50 wt%, and especially 20-40 wt%, based on the graft polymer C, of at least one (meth)acrylate ester, or 10-70 wt%, and preferably 15-50 wt%, and especially 20-40 wt%, of a mixture comprising 10-50 wt%, and preferably 20-35 wt%, based on the mixture, of acrylonitrile or (meth)acrylate esters, and 50-90 wt%, and preferably 65-80 wt%, based on the mixture, of styrene as the graft substrate C.1 onto

β 30-90 wt%, preferably 50-85 wt%, and especially 60-80 wt%, based on the graft polymer C, of a butadiene polymer with at least 50 wt%, based on β , of butadiene residues as the graft substrate C.2,

whereby the gel proportion of the graft substrate p [sic] preferably is at least 70 wt% (measured in toluene), and the degree of grafting G is 0.15-0.55, and the average particle diameter d_{50} of the graft polymer C.2 is 0.05-2 μm , and preferably 0.1-0.6 μm .

The (meth)acrylate esters α are esters formed from acrylic acid or methacrylic acid and monohydric alcohols with 1-18 C atoms. The methyl, ethyl, and propyl esters of methacrylic acid, n-butyl acrylate, t-butyl acrylate, and t-butyl methacrylate are especially preferred.

In addition to butadiene residues, the graft substrate β can contain up to 50 wt%, based on β , of residues of other ethylenically unsaturated monomers, such as styrene, acrylonitrile, esters of acrylic or methacrylic acid with 1-4 C atoms in the alcohol component (such as methyl acrylate, ethyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate), vinyl esters, and/or vinyl ethers. The preferred graft substrate β consists of pure polybutadiene.

The degree of grafting G designates the ratio by weight of the graft monomers, which are grafted on, relative to the graft substrate, and it is dimensionless.

The average particle size d_{50} is the diameter above and below which 50 wt% of the particles are to be found in each case. It can be determined by means of ultracentrifugation (W. Scholtan, H. Lange: *Kolloid Z., and Z. Polymere* 250 (1972), 782-796).

Especially preferred graft polymers C are also, e.g., graft polymers comprising
 t as the graft substrate C.2: 20-90 wt%, based on component C, of an acrylate rubber compound with a glass-transition temperature $< -20^{\circ}\text{C}$, and
 d as the graft monomer C.1: 10-80 wt%, based on component C, of at least one polymerizable, ethylenically unsaturated monomer.

The acrylate rubber compounds t of the polymers C are preferably polymers comprising alkyl acrylate esters with, optionally, up to 40 wt%, based on t, of other polymerizable, ethylenically unsaturated monomers. The C_1 - C_8 -alkyl esters, e.g., the methyl esters, ethyl esters, butyl-esters, *n*-octyl-esters, and 2-ethylhexyl esters, along with the halogenoalkyl esters, preferably the halogeno- C_1 - C_8 -alkyl esters, such as chloroethyl acrylate, as well as mixtures of these monomers, are included among the preferred polymerizable acrylate esters.

Monomers with more than one polymerizable double bond can be copolymerized for cross linking [purposes]. Preferred examples of cross linking monomers are esters formed from unsaturated monocarboxylic acids with 3-8 C atoms, and unsaturated monohydric alcohols with 3-12 C atoms, or saturated polyols with 2-4 OH groups and 2-20 C atoms, such as e.g. ethylene glycol dimethacrylate and allyl methacrylate, and multiple unsaturated heterocyclic compounds, such as, e.g., trivinyl cyanurate and triallyl cyanurate, and polyfunctional vinyl compounds, such as divinylbenzenes and trivinylbenzenes, and also triallyl phosphate and diallyl phthalate.

Preferred cross linking monomers are allyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate, and heterocyclic compounds that have at least 3 ethylenically unsaturated groups.

Especially preferred cross linking monomers are the following cyclic monomers: triallyl cyanurate, triallyl isocyanurate, trivinyl cyanurate, triacryloylhexahydro-s-triazine, and the triallylbenzenes.

The quantity of cross linking monomers preferably is 0.02-5 wt%, and especially 0.05-2 wt%, based on the graft substrate t.

In the case of the cyclic cross linking monomers with at least 3 ethylenically unsaturated groups, it is advantageous to limit their quantity to less than 1 wt% of the graft substrate γ .

"Other" preferred polymerizable ethylenically unsaturated monomers which, in addition to the acrylate esters, can optionally serve for the preparation of the graft substrate t are, e.g., acrylonitrile, styrene, α -methylstyrene, acrylamides, vinyl C_1 - C_6 -alkyl ethers, methyl methacrylate, and butadiene. Preferred acrylate rubber compounds as the graft substrate t are emulsion polymers that have a content [sic] of at least 60 wt%.

Further suitable graft substrates in accordance with C.2 are silicone rubber compounds with graft-active positions as are described in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540, and DE-OS 36 31 539.

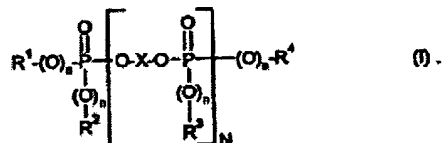
The gel content of the graft substrate C.2 is determined in dimethyl formamide at 25°C (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn: "Polymeranalytik I und II" [Polymer analysis I and II], Georg Thieme Publishing Company, Stuttgart, 1977).

The graft polymers C can be manufactured in accordance with known processes, such as bulk, suspension, emulsion, or bulk, [sic] suspension [sic] processes.

Since, as is known, the graft monomers are not absolutely fully grafted onto the graft substrate during the grafting reaction, the term graft polymers C in accordance with the invention is understood to mean those products that are obtained via the polymerization of graft monomers in the presence of the graft substrate.

Component D

The molding compositions in accordance with the invention contain, as the flame protection agent, at least one organic phosphorus compound, or a mixture of organic phosphorus compounds of formula (I)



In this formula, R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 have the meanings indicated above. R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 , independently of one another, preferably represent C_1 - C_4 -alkyl, phenyl, naphthyl or phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. The aromatic groups R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 can, for their part, be substituted with a halogen, preferably chlorine or bromine, and/or alkyl groups, preferably C_1 - C_4 -alkyl, e.g. methyl, or ethyl. Cresyl, phenyl, xylenyl, propylphenyl or butylphenyl as well as the corresponding brominated and chlorinated derivatives thereof are especially preferred aryl residues.

X in formula (I) represents a mononuclear or polynuclear aromatic residue with 6-30 C atoms. These are preferably derived from phenols, such as, e.g., bisphenol A, resorcinol, or hydroquinone, or their chlorinated or brominated derivatives.

The values of n in formula (I) can be 0 or 1 independently of one another, and n is preferably equal to 1.

N represents values from 0-30, preferably from 0.3-20, especially 0.5-10, and particularly 0.5-6.

In the case of mixtures of phosphorus compounds, N takes on an average value of 0-30, preferably 0.3-20, especially 0.5-10, and particularly 0.5-6.

Monophosphorus compounds, and/or oligomeric and/or polymeric phosphorus compounds can be contained in this mixture.

In the case where $N = 0$, formula (I) describes monophosphorus compounds.

Organic monophosphates such as the following are used, in particular, as the phosphorus compound of (I): tributyl phosphate, tris(2-chloroethyl) phosphate, tris(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, diphenyl-2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, halogen-substituted-aryl phosphates, dimethyl methylphosphonate, diphenyl methylphosphonate, diethyl phenylphosphonate, triphenylphosphine oxide, tricresylphosphine oxide and/or m-phenylenebis(diphenyl phosphate), or mixtures thereof.

The monomeric and oligomeric phosphorus compounds of formula (I) in the mixture are preferably selected in such a way that synergistic action is achieved. The mixture generally comprises 10-90 wt% of oligomeric phosphorus compounds and 90-10 wt% of monophosphorus compounds, preferably monophosphate compounds of formula (I). Monophosphorus compounds in the range from 12-50 wt%, and 14-40 wt%, and quite especially preferably 15-40 wt%, are preferably mixed with the complementary quantity of the oligomeric phosphorus compounds.

Component E

The fluorinated polyolefins E are high-molecular-weight compounds, and have glass-transition temperatures of more than -30°C , and generally more than 100°C . Their fluorine contents preferably are 65-76 wt%, and especially 70-76 wt%; their average particle diameters d_{50} generally are 0.05-1000 μm , and preferably 0.08-20 μm . In general, the fluorinated polyolefins E have a density of 1.2-2.3 g/cm^3 .

Preferred fluorinated polyolefins E are polytetrafluoroethylene, poly(vinylidene fluoride), tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymers and ethylene/tetrafluoroethylene copolymers. The fluorinated polyolefins are known (see "Vinyl and Related Polymers" by Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, pages 484-494; "Fluoropolymers" by Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Volume 13, 1970, pages 623-654; "Modern Plastics Encyclopedia," 1970-1971, Volume 47, No. 10 A, October 1970, McGraw Hill, Inc., New York, pages 134 and 774; "Modern Plastics Encyclopedia," 1975-1976, October 1975, Volume 52, No. 10 A, McGraw Hill, Inc., New York, pages 27, 28 and 472; and US patent specifications 3 671 487, 3 723 373, and 3 838 092).

They can be prepared in accordance with known processes, such as, e.g., via the polymerization of tetrafluoroethylene in an aqueous medium using a free radical generating catalyst, such as, e.g., sodium peroxydisulfate, potassium peroxydisulfate, or ammonium peroxydisulfate, at pressures of 7-71 kg/cm², and at temperatures of 0-200°C, and preferably at temperatures of 20-100°C. (For further details, see, e.g., US patent 2 393 967). Depending on the form of application, the density of these materials can be between 1.2 and 2.3 g/cm³, and the average particle size can be between 0.05 and 1000 µm.

The preferred fluorinated polyolefins E in accordance with the invention are tetrafluoroethylene polymers, and they have average particle diameters of 0.05-20 µm, and preferably 0.08-10 µm, and a density of 1.2-1.9 g/cm³. They are preferably used in the form of a coagulated mixture comprising emulsions of the tetrafluoroethylene polymers E and emulsions of the graft polymers C.

Suitable fluorinated polyolefins E that are usable in powder form are tetrafluoroethylene polymers with average particle diameters of 100-1,000 µm, and densities of 2.0-2.3 g/cm³.

In order to prepare a coagulated mixture comprising C and E, an aqueous emulsion (latex) of a graft polymer C with average diameters of the latex particles of 0.05-2 µm, and especially 0.1-0.6 µm, is first mixed with a finely particulate emulsion of a fluorinated polyolefin E in water with average particle diameters of 0.05-20 µm, and especially 0.08-10 µm; suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions usually have a solid contents of 30-70 wt%, and especially 50-60 wt%.

The aqueous emulsion of the graft polymer C has a solids contents of 25-60 wt%, and preferably 30-45 wt%, and especially 30-35 wt%.

The specification of the quantities in the description of component C does not include the proportion of the graft polymer in the coagulated mixture comprising the graft polymer and the fluorinated polyolefins.

The ratio by weight of the graft polymer C relative to the fluorinated polyolefin E in the emulsion mixture is 95:5-60:40. The emulsion mixture is then coagulated in a known way, e.g., by spray drying, freeze-drying, or coagulation via the addition of inorganic or organic salts, acids, bases, or organic solvents that are miscible with water, such as alcohols and ketones, at temperatures of preferably 20-150°C, and especially 50-100°C. If required, drying can take place at 50-200°C, and preferably 70-100°C.

Suitable tetrafluoroethylene polymer emulsions are conventional commercial products, and are supplied, for example, by the DuPont company as Teflon® 30 N.

Component F

Inorganic reinforcing materials such as glass fibers, optionally cut or ground, glass beads, glass spheres, a leaflet structured reinforcing material, such as kaolin, talc, mica, mica [sic], carbon fibers, or their mixtures, are used as component F. Cut or ground glass fibers with a length of 1-10 mm and a diameter of $<20\text{ }\mu\text{m}$ in a quantity of 1-40 parts by weight are preferably used as the reinforcing material; the glass fibers are preferably surface treated.

The molding compositions in accordance with the invention can also contain at least one of the usual additives, such as lubricants, mold-release agents, nucleating agents, antistatic agents, stabilizers, dyes, and pigments.

The molding compositions in accordance with the invention can contain 0.01-20 wt%, based on the total molding composition, of an additional, and optionally synergistically acting, flame protection agent. By way of example, [words omitted] as additional flame protection agents: organic halogen compounds such as decabromobisphenyl ether, tetrabromobisphenol, inorganic halogen compounds such as ammonium bromide, nitrogen compounds such as melamine, melamine/formaldehyde resins, inorganic hydroxide compounds such as Mg hydroxide, Al hydroxide, inorganic compounds such as aluminum oxides, titanium dioxides, antimony oxides, barium metaborate, hydroxo-antimonite, zirconium oxide, zirconium hydroxide, molybdenum oxide, ammonium molybdenate, zinc borate, ammonium borate, barium metaborate, tin oxide, and also siloxane compounds.

The molding compositions in accordance with the invention that contain the components A-E and, optionally, further known additions, such as stabilizers, dyes, pigments, lubricants, mold release agents, nucleating agents, and antistatic agents, are prepared by mixing the components in question in a known way, and then melt compounding and melt extruding them at temperatures of 200-300°C in conventional devices, such as internal kneading machines, extruders, and double shaft worm-gear units, whereby the component E is preferably used in the form of the aforementioned coagulated mixture.

The mixing together of the individual components can take place in a known way either successively or simultaneously, namely at approximately 20°C (room temperature), or at an elevated temperature.

The molding compositions of the present invention can be used for the manufacture of molded objects by injection molding. Examples of molded objects that are capable of being manufactured are: housing components of every type, e.g., for domestic appliances, such as juicers, coffee machines, mixers, or for office machines, or cover plates for the construction sector, and components for the automobile sector. They are also used in the electrical engineering field because they have very good electrical properties.

A further form of processing is the manufacture of molded objects by molding at ambient temperatures from premanufactured sheets or foils.

Because of their excellent flame resistance, their very good processing properties, and their very good mechanical properties, especially their outstanding rigidity, the thermoplastic molding compositions in accordance with the invention are suitable for the manufacture of molded objects of every type, especially those where increased demands are set for resistance to breakage.

Another subject of the present invention is therefore also the use of the molding compositions of the invention for manufacturing molded objects of all types, preferably those mentioned above as well as molded objects in accordance with the invention.

Examples

Component A

A

Linear polycarbonate based on bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.249 as measured at 25°C in CH₂Cl₂, as the solvent, at a concentration of 0.5 g/100 mL.

A.1

Linear polycarbonate based on bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.26 as measured at 25°C in CH₂Cl₂, as the solvent, at a concentration of 0.5 g/100 mL.

A.2

Linear polycarbonate based on bisphenol A with a relative solution viscosity of 1.19 as measured at 25°C in CH₂Cl₂, as the solvent, at a concentration of 0.5 g/100 mL.

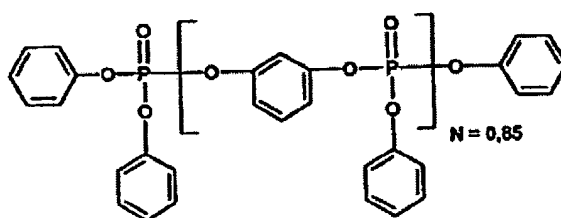
Component B

Styrene/acrylonitrile copolymer with a styrene/acrylonitrile ratio of 72:28 and a limiting viscosity of 0.55 dL/g (as measured in dimethyl formamide at 20°C).

Component C

A graft polymer of 45 parts by weight of a copolymer comprising styrene and acrylonitrile in the ratio of 72:28 onto 55 parts by weight of a particulate structured, crosslinked polybutadiene rubber compound (average particle diameter $d_{50} = 0.4 \mu\text{m}$) that is prepared by emulsion polymerization.

Component D



Component E

Tetrafluoroethylene polymer in the form of a coagulated mixture comprising a graft polymer emulsion in water in accordance with component C, and a tetrafluoroethylene polymer emulsion in water. The ratio by weight of the graft polymer C relative to the tetrafluoroethylene polymer E in the mixture is 90 wt% to 10 wt%. The tetrafluoroethylene polymer emulsion has a solids content of 60 wt%, and the average particle diameter is between 0.05 and 0.5 μm . The SAN graft polymer emulsion has a solids content of 34 wt%, and an average latex particle diameter of 0.4 μm .

Preparation of E

The emulsion comprising the tetrafluoroethylene polymer (Teflon 30 N from the DuPont company) is mixed with the emulsion comprising the graft polymer C, and stabilized with 1.8 wt%, based on the solid polymer, of phenolic antioxidants. The mixture is coagulated at 85-95°C via an aqueous solution of MgSO_4 (Epsom salt) and acetic acid at pH 4-5, and then filtered and washed until it is virtually free from electrolytes, and then it is freed from most of the water by centrifugation, and then dried at 100°C to give a powder. This powder can then be compounded with the additional components in the devices that have been described.

Component F

Glass fibers (CS 7942, Bayer AG company, Leverkusen, Germany) (cut, average length 4.5 mm).

Manufacture and testing of the molding compositions in accordance with the invention

The mixing of the components A-F takes place using conventional processing aids in a ZSK 32 double shaft extruder. The molded objects are manufactured in an injection molding machine of the Arburg 270E type at 260°C.

The determination of the notched bar impact strength takes place at room temperature in accordance with the ISO 180 1A method using rods with dimensions of 80 x 10 x 4 mm^3 .

The determination of the Vicat B softening point takes place using the method in accordance with DIN 53 460 using rods with dimensions of $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

The determination of the tensile E [elastic] modulus takes place in accordance with ISO 527/DIN 53 457.

The flame resistance is determined in accordance with UL94V.

The combustion characteristics of the samples were measured in accordance with UL-Subj. 94 V on rods with dimensions of $127 \times 12.7 \times 3.2$ or 1.6 mm .

The rods are mounted vertically in such a way that the underside of the test object is located 305 mm above a strip of bandaging material. Each test rod is ignited individually by means of two sequential ignition procedures with a duration of 10 s. The combustion properties are observed after each ignition procedure, and then the sample is evaluated. A Bunsen burner with a 10-mm (3.8-[sic; 0.38-] high blue flame produced by natural gas with a thermal unit of $3.73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BUT [sic; Btu] per cubic foot) is used in order to ignite the sample.

In order to evaluate the combustion characteristics, each test object is flamed twice with a duration of 10 s on each occasion. The time of subsequent burning is measured after removing the source of ignition. Five test objects are used for each experiment, and the 10 individual times of burning and the sum of the individual times of burning are determined.

The composition of the materials that were examined, and the data that were obtained are summarized in the following Table 1.

Table 1 Composition and properties of the polycarbonate/ABS molding compositions

① Beispiel	1	2	③
	② Vergleich	erfindungsgemäß	
④ Komponenten [Gew.-Teile]			
A	70	-	
⑤ A1 und A2	-	70:	
		davon A1 85,7	⑥
		A2 14,3	
C	5	5	
D	11	11	
E	4	4	
F	10	10	
⑦ Eigenschaften:			
Vicat B [°C]	97	96	
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	5	8	
Schmelzviskosität bei 260°C [Pa.s]			
bei 100 s ⁻¹	539	440	
bei 1000 s ⁻¹	275	241	
bei 1500 s ⁻¹	223	193	
MVR 240°C/5 kg [ml/10 min]	16,2	17,6	
Zug-E-Modul [N/mm ²]	3293	3349	
UL 4 V 3,2 mm/RT	VO	VO	
Gesamt-Nachbrennzeit (s)	13	4	
UL 94 V 1,6 mm/RT	VO	VO	
Gesamt-Nachbrennzeit (s)	15	9	

Key:	1	Example
	2	Comparison
	3	In accordance with the invention
	4	Components [parts by weight]
	5	A1 and A2
	6	Of which
	7	Properties:
		Vicat B [°C]
		Notched bar impact strength [kJ/m ²]
		Melt viscosity at 260°C [Pa.s]
		at 100 s ⁻¹
		at 1000 s ⁻¹
		at 1500 s ⁻¹
		MVR 240°C/5 kg [mL/10 min]
		Tensile E modulus [N/mm ²]
		UL 4 V 3.2 mm/RT
		Total time of subsequent burning (s)
		UL 94 V 1.6 mm/RT

Total time of subsequent burning (s)

Claims

1. Flame-resistant, reinforced, thermoplastic molding compositions containing

A. 5-95 parts by weight of a mixture of two aromatic polycarbonates A.1 and A.2 of different solution viscosity, whereby

1. the relative solution viscosity of A.1 is 1.18-1.24,
2. the relative solution viscosity of A.2 is 1.24-1.34, and
3. the difference in the relative solution viscosities of A.1 and A.2 is greater than

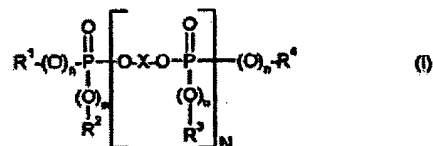
or equal to 0.06,

whereby one or more additional polycarbonates can be added to the mixture comprising A.1 and A.2,

B. 0-50 parts by weight of a vinyl (co)polymer comprising one or at least two ethylenically unsaturated monomers,

C. 0.5-60 parts by weight of a graft polymer that is obtainable via the graft polymerization of at least 2 of the monomers that are selected from chloroprene, butadiene, isoprene, styrene, acrylonitrile, ethylene, propylene, vinyl acetate, and C₁-C₁₈-alkyl (meth)acrylate esters.

D. 0.5-20 parts by weight of a phosphorus compound of formula (I)



in which

R¹, R², R³, and R⁴, independently of one another, represent C₁-C₄-alkyl, which is optionally halogenated in each case, or they represent C₅-C₆-cycloalkyl, C₆-C₂₀-aryl, or C₇-C₁₂-aralkyl that is optionally substituted in each case by halogen and/or C₁-C₄-alkyl,

the values of n are 0 or 1 independently of one another,

N is 0-30, and

X represents a mononuclear or polynuclear aromatic residue with 6-30 C atoms,

E. 0.05-5 parts by weight of a polyolefin that is at least [sic] fluorinated,

F. 1-40 parts by weight of an inorganic reinforcing material,

whereby the sum of the parts by weight of A, B, C, D, E, and F is 100.

2. Molding compositions in accordance with Claim 1, whereby N in formula (I) has a value from 0.3-20.

3. Molding compositions in accordance with Claims 1-2, whereby in formula (I), in each case independently of one another, R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 represent C_1 - C_4 -alkyl, or they represent C_6 - C_{10} -aryl or phenyl- C_1 - C_4 -alkyl that is optionally substituted in each case by a halogen and/or alkyl groups, and X is derived from diphenols selected from bisphenol A, resorcinol, or hydroquinone, optionally chlorinated or brominated.

4. Molding compositions in accordance with one of the Claims 1-3, whereby the phosphorus compound of formula (I) is selected from tributyl phosphate, tris(2-chloroethyl) phosphate, tris(2,3-dibromopropyl) phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, diphenylcresyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, diphenyl-2-ethylcresyl phosphate, tri-(isopropylphenyl) phosphate, halogen-substituted aryl phosphates, dimethyl methylphosphonate, diphenyl methylphosphonate, diethyl phenylphosphonate, triphenylphosphine oxide, and/or tricresylphosphine oxide.

5. Molding compositions in accordance with Claim 4, whereby the fluorinated polyolefins E) are polytetrafluoroethylene, poly(vinylidene fluoride), tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymers, and/or ethylene/tetrafluoroethylene copolymers.

6. Molding compositions in accordance with one of the preceding claims, whereby the inorganic reinforcing material is selected from optionally cut or ground-glass fibers, glass beads, carbon fibers, a leaflet structured reinforcing material, or their mixtures.

7. Molding compositions in accordance with one of the preceding claims that contain up to 20 wt%, based on the total formulation, of at least one additional flame protection agent.

8. Molding compositions in accordance with one of the preceding claims containing 10-90 parts by weight of component A, 1-40 parts by weight of component C, 1-18 parts by weight of component D, and 3-30 parts by weight of component F.

9. Molding compositions in accordance with one of the preceding claims containing 20-80 parts by weight of component A, 2-30 parts by weight of component C, 2-15 parts by weight of component D, and 5-20 parts by weight of component F.

10. Molding compositions in accordance with one of the preceding claims, whereby component B is a (co)polymer comprising

B.1 50-90 parts by weight of a monomer selected from styrene, α -methylstyrene, nuclear substituted styrene and/or methyl methacrylate, and

B.2 1-50 parts by weight of a monomer selected from acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride, and/or N-alkyl or N-aryl substituted maleimide.

11. Molding composition in accordance with one of the preceding claims, whereby component C is a graft polymer that is obtainable via the graft polymerization of

C.1 5-95 parts by weight of a mixture comprising

C.1.1 50-99 parts by weight styrene, α -methylstyrene, halogen or methyl nuclear-substituted styrenes, methyl methacrylate, or mixtures of these compounds, and

C.1.2 1-50 parts by weight acrylonitrile, methacrylonitrile, methyl methacrylate, maleic anhydride, C₁-C₄-alkyl, or phenyl-N-substituted maleimides or mixtures of these compounds, onto

C.2 5-95 parts by weight of a diene and/or alkyl acrylate based polymer with a glass-transition temperature below -10°C.

12. Molding compositions in accordance with one of the preceding claims, characterized by the feature that they contain at least one addition from the group of stabilizers, pigments, mold-release agents, flow promoting agents, and/or antistatic agents.

13. Use of the molding compositions in accordance with one of the preceding claims for the manufacture of molded objects.

14. Molded objects that are manufactured from molding compositions in accordance with one of the preceding claims.



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 34 667 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 34 667.7
⑳ Anmeldetag: 11. 8. 97
㉑ Offenlegungstag: 18. 2. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 69/00
C 08 L 25/04
C 08 L 51/04
C 08 K 5/521
C 08 L 27/12
C 08 J 5/00
C 08 K 7/14
C 08 L 55/02
// (C08L 69/00,55:02)

DE 197 34 667 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Eckel, Thomas, Dr., 41540 Dormagen, DE;
Wittmann, Dieter, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Keller,
Bernd, 47608 Geldern, DE; Alberts, Heinrich, Dr.,
51519 Odenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Flammwidrige, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen, deren Polycarbonatkomponente durch eine Mischung aus 2 Polycarbonaten mit vorzugsweise identischer Struktur und unterschiedlichen relativen Lösungsviskositäten ersetzt ist.

PTO 2003-3385

S.T.I.C. Translations Branch

DE 197 34 667 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft mit organischen Phosphorverbindungen flammwidrig ausgerüstete, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen, die ein ausgezeichnetes mechanisches Eigenschaftsniveau aufweisen.

5 Verstärkte flammwidrig ausgerüstete Polycarbonat-ABS-Formmassen sind bereits bekannt.

So werden in der EP-A-0 754 531 u. a. flammwidrige Formmassen aus Polycarbonat, ABS-Pfropfpolymerisat und gegebenenfalls SAN-Copolymerisaten beschrieben, die mit blättchenförmigen, anorganischen Materialien verstärkt sind.

Flammwidrige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer und/oder Pfropfpolymer, oligomeren Phosphaten als Flammenschutzmittel und Fasern als Verstärkungsmaterialien, sind aus der EP-A-0 363 608 bekannt.

Die Lehre der EP-A-0 640 655 befaßt sich mit flammwidrigen Formmassen aus aromatischen Polycarbonaten, styrolhaltigen Copolymeren, Pfropfpolymeren, und einer Mischung aus Mono- und oligomeren Phosphaten, die gegebenenfalls Glasfasern als Verstärkungsmaterialien enthalten können.

Für bestimmte Einsatzzwecke, wie für die Herstellung von Formkörpern mit erhöhter mechanischer Beanspruchung oder für Formkörper mit dünner Wandstärke zeigen die bekannten Formmassen ein nicht ausreichendes Eigenschaftsniveau, insbesondere eine geringe Steifigkeit oder zu geringes Fließverhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, flammwidrige, verstärkte Polycarbonat-ABS-Formmassen bereitzustellen, die einen ausgezeichneten E-Modul neben einer sehr guten Flammfestigkeit, sehr gute Verarbeitungseigenschaften und einem hohen mechanischen Eigenschaftsniveau aufweisen.

20 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung bestimmter Gemische von Polycarbonaten mit jeweils deutlich unterschiedlichen Lösungsviskositäten Polycarbonat-ABS-Formmassen resultieren, die einen deutlich besseren E-Modul, eine höhere Kerbschlagzähigkeit und ein besseres Verarbeitungsverhalten gegenüber Formmassen aufweisen, die als Polycarbonatkomponente nur ein Polycarbonat mit einer entsprechenden durchschnittlichen Lösungsviskosität enthalten.

25 Gegenstand der Erfindung sind daher flammwidrige, verstärkte thermoplastische Formmassen, enthaltend

A. 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 mit unterschiedlicher Lösungsviskosität, wobei

1. die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt,

30 2. die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und

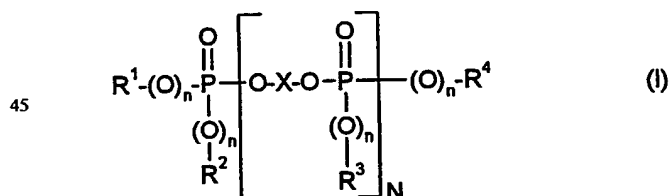
3. die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist,

wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,

B. 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30, besonders bevorzugt 2 bis 25, eines Vinyl(co)polymerisates aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,

35 C. 0,5 bis 60, vorzugsweise 1 bis 40, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur <10°C erhältlich durch Pfropfpolymerisation von mindestens 2 der Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente,

40 D. 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-Teilen Phosphorverbindung der Formel (I)



50

worin

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander, gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

55 n unabhängig voneinander 0 oder 1, '

N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-Teilen fluoriertes Polyolefin und

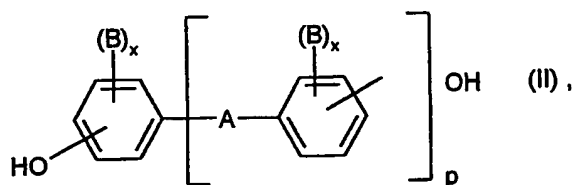
60 F. 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30, besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-Teile anorganisches, vorzugsweise faserförmiges Verstärkungsmaterial.

Die Summe aller Gewichtsteile A+B+C+D+E+F ergibt 100.

Komponente A

65

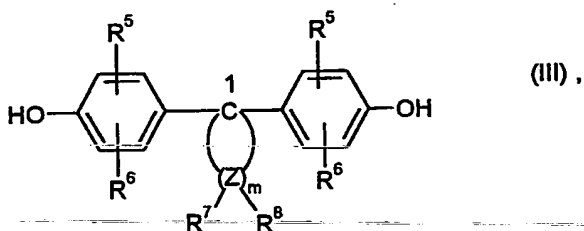
Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate als Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (II)



worin

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkyl, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S-, -SO₂-, -O-, -CO- oder ein C₆-C₁₂-Arylen-Rest, der gegebenenfalls mit weiteren, Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, B unabhängig voneinander, jeweils C₁-C₈-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Benzyl, Halogen, bevorzugt Chlor, Brom, x unabhängig voneinander, jeweils 0, 1 oder 2 und p 1 oder 0 bedeuten,

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (III)



worin

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander, jeweils Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

R⁷ und R⁸ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

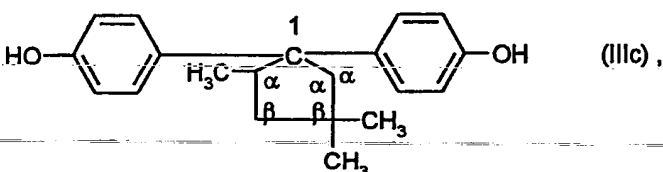
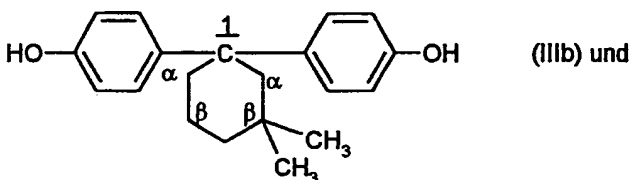
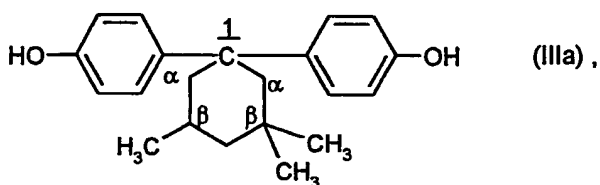
und

Z Kohlenstoff bedeutet, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R⁷ und R⁸ gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Geeignete Diphenole der Formel (II) sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (II) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind Dihydroxydiphenylcycloalkane mit 5 und 6 Ring-C-Atomen im cycloaliphatischen Rest [(m = 4 oder 5 in Formel (III))] wie beispielsweise die Diphenole der Formeln



30 wobei das 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Formel IIIa) besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate gemäß Komponente A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z. B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen, beispielsweise

35 Phloroglucin,
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,
4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,
1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,
1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,
40 Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,
2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,
2,4-Bis-((4-hydroxyphenyl)-isopropyl)-phenol,
2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol,
2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan,
45 Hexa-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl)-ortho-terephthalsäureester,
Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,
Tetra-(4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy)-methan und
1,4-Bis-((4',4"-Dihydroxytriphenyl)-methyl)-berzol.

Einige der sonstigen dreifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 mol-%, bezogen auf die mol-Summe an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können teilweise durch aromatische Polyesterarbonate ausgetauscht werden.

55 Die aromatischen Polycarbonate der Komponente A können auch Polysiloxan-Blöcke enthalten. Deren Herstellung wird beispielsweise in der DE-OS 33 34 872 und in der US-PS 3 821 325 beschrieben.

Aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyesterarbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 14 95 626, DE-OS 22 32 877, DE-OS 27 03 376, DE-OS 27 14 544, DE-OS 30 00 610, DE-OS 38 32 396; zur Herstellung aromatischer Polyesterarbonate z. B. DE-OS 30 77 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate und/oder aromatischer Polyesterarbonate kann z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung der Kettenabbrecher und gegebenenfalls unter Verwendung der trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweiger erfolgen.

Bezogen auf das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 beträgt der Anteil A.1 5 bis 95, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, insbesondere 35 bis 65 Gew.-%, und der Gewichtsanteil A.2 95 bis 5, vorzugsweise 75 bis 25 Gew.-%, ins-

besondere 65 bis 35 Gew.-%.

Das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 zeichnet sich dadurch aus, daß die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt, daß die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und daß die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06, insbesondere größer oder gleich 0,09 ist, d. h. relative Lösungsviskosität (A.2) minus relative Lösungsviskosität (A.1) $\geq 0,06$ insbesondere $\geq 0,09$. Die relative Lösungsviskosität wird gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Vorzugsweise haben die Polycarbonate A.1 und A.2 dieselben Strukturen, d. h. sie sind aus den gleichen Monomeren aufgebaut. Besonders bevorzugt sind sowohl die Polycarbonate A.1 und A.2 als auch weiteres zugesetztes Polycarbonat (wie oben für A.1 und A.2 beschrieben) aus denselben Monomeren aufgebaut und haben die gleiche Struktur. Ein weiteres Polycarbonat wird vorzugsweise bis zu einer Menge von 30 Gew.-% (bezogen auf die Menge an A.1 und A.2) zugesetzt.

Eine oder beide Polycarbonat-Bestandteile A.1 oder A.2 im Gemisch können ein recycliertes Polycarbonat sein. Unter recycliertem Polycarbonat werden solche Produkte verstanden, die bereits einen Verarbeitungs- und Lebenszyklus hinter sich haben und durch spezielle Aufbereitungsverfahren von anhaltenden Verunreinigungen soweit befreit worden sind, so daß sie für weitere Anwendungen geeignet sind.

Komponente B

Das thermoplastische Polymer B, das gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Formmassen vorhanden ist, umfaßt (Co)Polymere von einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren (Vinylmonomeren) wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, (z. B. halogen- und/oder alkylkernsubstituiert) Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte Maleinimide und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente.

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Die Formmasse kann auch verschiedene (Co)Polymerisate B enthalten.

Bevorzugte Vinyl-(Co)polymerisate B sind solche aus wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Styrol, α -Methylstyrol und/oder kernsubstituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat (B.1) mit wenigstens einem Monomeren aus der Reihe Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-alkyl- und N-arylsubstituiertem Maleinimid (B.2).

Der Gehalt an Monomeren B.1 im (Co)Polymer beträgt vorzugsweise 50 bis 99, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% der Monomeren B.2, vorzugsweise 1 bis 50, besonders bevorzugt 40 bis 5 Gew.-%.

Besonders bevorzugte Copolymerisate B sind solche aus Styrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat, oder aus Styrol und α -Methylstyrol mit Acrylnitril und gegebenenfalls mit Methylmethacrylat.

Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente B sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die Copolymerisate gemäß Komponente B besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15.000 und 200.000.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Copolymerisate B sind auch statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die bevorzugt durch eine kontinuierliche Masse oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können.

Die Anteile der beiden Komponenten der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Der bevorzugte Gehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 5 bis 25 Gew.-%.

Anstelle von Styrol können die Polymeren auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

Die Molekulargewichte (Zahlenmittel \bar{M}_n) der erfindungsgemäß geeigneten statistisch aufgebauten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren gemäß Komponente B können über einen weiten Bereich variieren. Bevorzugt ist der Bereich von 60.000 bis 200.000. Bevorzugt ist für diese Produkte eine Grenzviskosität von 0,3 bis 0,9 (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C; siehe hierzu Hoffmann, Krömer, Kuhn, Polymeranalytik I, Stuttgart 1977, Seite 316 ff.).

Komponente C

Die erfindungsgemäße Komponente C stellt Pfropfpolymerisate dar, welche auch als Gemisch in der Formmasse enthalten sein können. Diese umfassen Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z. B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate C sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate C umfassen Pfropfpolymerisate aus:

C.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teilen einer Mischung aus

C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

C.1.2 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-Alkyl bzw. Phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

C.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Acrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C .

Bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind z. B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Grundlagen C.2 wie Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d. h. Copolymerisate der in der DE-OS 16 94 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z. B. in der DE-OS 23 48 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. ABS-Polymerisate, wie sie z. B. in der DE-OS 20 35 390 (= US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 22 48 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pffropfpolymerisate C sind erhältlich durch Pffropfreaktion von

α 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pffropfpolymerisat C, mindestens eines (Meth)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol, als Pffropfaufgabe C.1 auf β 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pffropfpolymerisat C, eines Butadienpolymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β , Butadienresten als Pffropfundlage C.2,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pffropfundlage p mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pffropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pffropfpolymerisats C.2 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm beträgt.

(Meth)Acrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

Die Pffropfundlage β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β , Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pffropfundlage β besteht aus reinem Polybutadien.

Der Pffropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pffropfmonomeren zur Pffropfundlage und ist dimensionslos.

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugemessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Polymerisate C sind z. B. auch Pffropfpolymerisate aus

τ . 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur $<-20^{\circ}\text{C}$ als Pffropfundlage C.2 und

δ . 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente C, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren als Pffropfmonomere C.1.

Die Acrylatkautschuke τ der Polymerisate C sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ , anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C_1 - C_8 -Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen- C_1 - C_8 -alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugt vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethylacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfundlage τ .

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfundlage τ zu beschränken.

Bevorzugt "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfundlage τ dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl- C_1 - C_6 -alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfundlage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pffropfundlagen gemäß C.2 sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pffropfund C.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R.

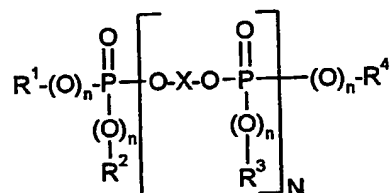
Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die Pfpfropfpolymerisate C können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Da bei der Pfpfropfreaktion die Pfpfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfpfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfpfropfpolymerisaten C auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der Pfpfropfmonomere in Gegenwart der Pfpfropfgrundlage gewonnen werden.

Komponente D

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als Flammenschutzmittel wenigstens eine organische Phosphorverbindung beziehungsweise ein Gemisch von organischen Phosphorverbindungen der Formel (I)



(I).

In der Formel haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen. Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl-, Phenyl-, Xylonyl-, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (I) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich vorzugsweise von Diphenolen ab wie z. B. Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon oder deren chlorierten oder bromierten Derivaten.

n in der Formel (I) kann, unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

N steht für Werte von 0 bis 30, vorzugsweise von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6.

Bei Gemischen von Phosphorverbindungen nimmt N einen durchschnittlichen Wert von 0 bis 30 an, vorzugsweise von 0,3 bis 20, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 6.

In diesem Gemisch können Monophosphorverbindungen und/oder oligomere und/oder polymere Phosphorverbindungen enthalten sein.

Im Falle von $N = 0$ beschreibt die Formel (I) Monophosphorverbindungen.

Insbesondere werden als Phosphorverbindung der Formel (I) organische Monophosphate wie Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid und/oder m-Phenyl-bis(diphenylphosphat), beziehungsweise Gemische davon, eingesetzt.

Vorzugsweise werden in der Mischung monomere und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (I) so gewählt, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allgemeinen aus 10 bis 90 Gew.-% aus oligomeren- und aus 90 bis 10 Gew.-% aus Monophosphorverbindungen, vorzugsweise Mono-Phosphatverbindungen der Formel (I). Vorzugsweise werden die Mono-Phosphorverbindungen im Bereich von 12 bis 50, insbesondere von 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-% mit der komplementären Menge an oligomeren Phosphorverbindungen gemischt.

Komponente E

Die fluorierten Polyolefine E sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1,000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine E eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 .

Bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. "Vinyl and Related Polymers" von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484 bis 494; "Fluorpolymers" von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623 bis 654; "Modern Plastics Encyclopedia", 1970 bis 1971, Band 47, Nr. 10A, Oktober 1970, Mc Grow-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; "Modern Plastics Encyclopedia", 1975 bis 1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10A, Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxydisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten siehe z. B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1,000 nm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 μm , vorzugsweise 0,08 bis 10 μm , und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm^3 . Sie werden vor-

zugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate E mit Emulsionen der Pfpfopolymerisate C eingesetzt.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine E sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmessern von 100 bis 1.000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 .

5 Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus C und E wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pfpfopolymerisates C mit mittleren Latexteilchendurchmessern von 0,05 bis 2 μm , insbesondere 0,1 bis 0,6 μm , mit einer feinteiligen Emulsion eines fluorierten Polyolefins E in Wasser mit mittleren Teilchendurchmessern von 0,05 bis 20 μm , insbesondere von 0,08 bis 10 μm , vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%.

10 Die wäßrige Emulsion des Pfpfopolymerisats C besitzt Feststoffgehalte von 25 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere von 30 bis 35 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente C schließt den Anteil des Pfpfopolymerisats in der koagulierten Mischung aus Pfpfopolymerisat und fluorierten Polyolefinen nicht mit ein.

15 In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pfpfopolymerisat C zum fluorierten Polyolefin E bei 95 : 5 bis 60 : 40. Die Emulsionsmischung wird in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefrier-trocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

20 Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon® 30 N angeboten.

Komponente F

25 Als Komponente F werden anorganische Verstärkungsmaterialien wie Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen, Glaskugeln, blättchenförmiges Verstärkungsmaterial, wie Kaolin, Talk, Glimmer, Mika, Kohlefasern oder deren Mischung eingesetzt. Vorzugsweise werden als Verstärkungsmaterial geschnittene oder gemahlene Glasfasern, vorzugsweise mit einer Länge von 1 bis 10 mm und einem Durchmesser von <20 μm , in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-Teilen eingesetzt; vorzugsweise sind die Glasfasern oberflächenbehandelt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können darüber hinaus wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und 30 Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Formmasse, eines weiteren, gegebenenfalls synergistisch wirkenden Flammenschutzmittels enthalten. Beispielfhaft werden als weitere Flamm- 35 schutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen, wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-, Al-hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Antimon-oxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkon-oxid, Zirkon-hydroxid, Molybden-oxid, Annonium-molybdat, Zin-borat, Ammonium-borat, Barium-metaborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A bis E und gegebenenfalls weiteren bekannten 40 Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoun-di-ert und schmelzextrudiert, wobei die Komponente E vorzugsweise in Form der oben erwähnten koagulierten Mischung eingesetzt wird.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, 45 und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern durch Spritzguß verwendet werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z. B. für Haushaltsgeräte wie Saltpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

50 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammfestigkeit, ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaft und ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere ihrer heraus- 55 ragenden Steifigkeit, zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere solchen mit erhöhten Anforderungen an Bruchbeständigkeit.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, vorzugsweise der obengenannten sowie die Formkörper aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Beispiele

Komponente A

A

65 Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,249, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und einer Konzentration von 0,5g/100 ml.

A.1

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

A.2

Lineares Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,19, gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

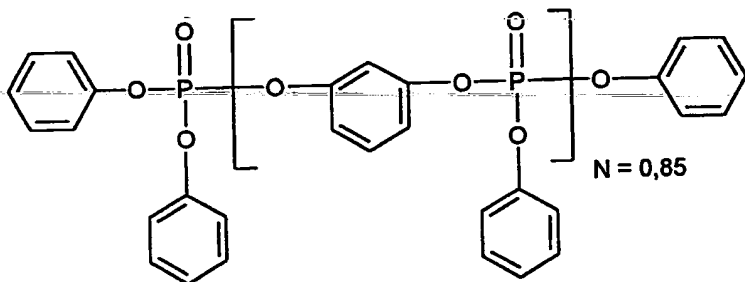
Komponente B

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Verhältnis von 72 : 28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

Komponente C

Pfropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril Verhältnis von 72 : 28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente D



Komponente E

Tetrafluorethylenpolymerisat als koagulierte Mischung aus einer Pfropfpolymerisat-Emulsion gemäß Komponente C in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat C zum Tetrafluorethylenpolymerisat E in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymersat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 μm . Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,4 μm .

Herstellung von E

Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des Pfropfpolymerisats C vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wässrigen Lösung von MgSO_4 (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundingiert werden.

Komponente F

Glasfasern (CS 7942, Fa. Bayer AG, Leverkusen, Deutschland) (geschnitten, durchschnittliche Länge 4,5 mm).

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis F mit den üblichen Verarbeitungshilfsmitteln erfolgt auf einer Doppelwellenextruder ZSK 32. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg 270E bei 260°C hergestellt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit erfolgt nach Methode ISO 180 1A an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ bei Raumtemperatur.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B erfolgt gemäß DIN 53 460 an Stäben der Abmessung $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$.

Die Bestimmung des Zug E-Moduls erfolgt nach ISO 527/DIN 53 457.

Die Flammwidrigkeit wird nach UL94V bestimmt.

Dabei wird das Brandverhalten der Proben nach UL-Subj. 94V an Stäben der Abmessung 127 mm × 12,7 mm × 3,2 mm bzw. 1,6 mm gemessen.

Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einem Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgenden Zündvorgängen von 10 s Dauer entzündet. Die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 10 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von $3,73 \times 10^4$ kJ/m³ (1000 BUT per cubic foot) benutzt.

Zur Beurteilung des Brandverhaltens wird jeder Probekörper zweimal für die Dauer jeweils 10 s beflammt. Nach dem Entfernen der Zündquelle wird die Nachbrennzeit gemessen. Für jeden Versuch werden fünf Probekörper verwendet und die 10 Einzelbrennzeiten sowie die Summe der Einzelnachbrennzeiten ermittelt.

Die Zusammensetzung der geprüften Materialien sowie die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Zusammensetzung und Eigenschaften der Polycarbonat-ABS-Formmassen

Beispiel	1	2
	Vergleich	erfindungsgemäß
Komponenten [Gew.-Teile]		
A	70	-
A1 und A2	-	70:
		davon A1 85,7
		A2 14,3
C	5	5
D	11	11
E	4	4
F	10	10
Eigenschaften:		
Vicat B [°C]	97	96
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	5	8
Schmelzviskosität bei 260°C [Pa.s]		
bei 100 s ⁻¹	539	440
bei 1000 s ⁻¹	275	241
bei 1500 s ⁻¹	223	193
MVR 240°C/5 kg [ml/10 min]	16,2	17,6
Zug-E-Modul [N/mm ²]	3293	3349
UL 4 V 3,2 mm/RT	VO	VO
Gesamt-Nachbrennzeit (s)	13	4
UL 94 V 1,6 mm/RT	VO	VO
Gesamt-Nachbrennzeit (s)	15	9

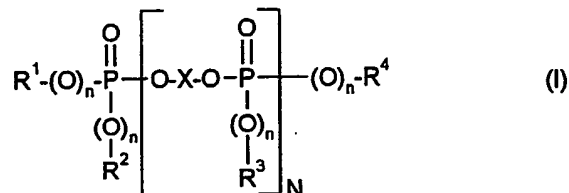
Patentansprüche

1. Flammwidrige, verstärkte, thermoplastische Formmassen enthaltend

A. 5 bis 95 Gew.-Teile eines Gemisches zweier aromatischer Polycarbonate A.1 und A.2 mit unterschiedlicher

Lösungsviskosität, wobei

1. die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt,
 2. die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt und
 3. die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06 ist,
- wobei ein oder mehrere weitere Polycarbonate dem Gemisch aus A.1 und A.2 zugesetzt werden können,
- B. 0 bis 50 Gew.-Teile Vinyl(co)polymerisat aus einem oder wenigstens zwei ethylenisch ungesättigten Monomeren,
- C. 0,5 bis 60 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat erhältlich durch Pfropfpolymerisation von mindestens 2 der Monomeren ausgewählt aus Chloropren, Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth)-Acrylsäure-C₁-C₁₈-alkylester,
- D. 0,5 bis 20 Gew.-Teile Phosphorverbindung der Formel (I)



worin

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander, jeweils gegebenenfalls halogeniertes C₁-C₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

n unabhängig voneinander 0 oder 1,

N 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,

E. 0,05 bis 5 Gew.-Teile wenigstens fluoriertes Polyolefin und

F. 1 bis 40 Gew.-Teile anorganisches Verstärkungsmaterial,

wobei die Summe der Gew.-Teile A, B, C, D, E und F 100 Gew.-Teile beträgt.

2. Formmassen nach Anspruch 1, wobei N in Formel (I) einen Wert von 0,3 bis 20 aufweist.
3. Formmassen gemäß Ansprüche 1 bis 2, wobei in Formel (I) R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, jeweils gegebenenfalls mit Halogen- und/oder Alkylgruppen substituiertes C₆-C₁₀-Aryl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl bedeutet und X sich von Diphenolen, ausgewählt aus Bisphenol A, Resorcin oder Hydrochinon, gegebenenfalls chloriert oder bromiert, ableitet.
4. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Phosphorverbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus Tributylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)-phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, halogensubstituierte Arylphosphate, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und/oder Trikresylphosphinoxid.
5. Formmassen nach Anspruch 4, wobei fluorierte Polyolefine E), Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und/oder Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate sind.
6. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das anorganische Verstärkungsmaterial ausgewählt ist aus gegebenenfalls geschnittenen oder gemahlenen Glasfasern, Glasperlen, Kohlefasern, blätchenförmiges Verstärkungsmaterial oder deren Mischung.
7. Formmassen nach den vorhergehenden Ansprüchen, welche bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformmasse, wenigstens eines weiteren Flammenschutzmittels enthalten.
8. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 10 bis 90 Gew.-Teile der Komponente A, 1 bis 40 Gew.-Teile der Komponente C, 1 bis 18 Gew.-Teile der Komponente D und 3 bis 30 Gew.-Teile der Komponente F.
9. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 20 bis 80 Gew.-Teile der Komponente A, 2 bis 30 Gew.-Teile der Komponente C, 2 bis 15 Gew.-Teile der Komponente D und 5 bis 20 Gew.-Teile der Komponente F.
10. Formmassen gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente B ein (Co)Polymerisat aus
 - B.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Monomer ausgewählt aus Styrol, α-Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol und/oder Methylmethacrylat und
 - B.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Monomer ausgewählt aus Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und/oder N-Alkyl oder N-Aryl substituiertem Maleinimid
- ist.
11. Formmasse gemäß der vorhergehenden Ansprüche, wobei Komponente C ein Pfropfpolymerisat ist, erhältlich durch Pfropfpolymerisation von
 - C.1 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus
 - C.1.1 50 bis 99 Gew.-Teilen Styrol, α-Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und
 - C.1.2 1 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-Alkyl bzw. Phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf
 - C.2 5 bis 95 Gew.-Teilen Polymerisat auf Dien- und/oder Alkylacrylat-Basis mit einer Glasübergangstemperatur kleiner -10°C.

DE 197 34 667 A 1

12. Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der Stabilisatoren, Pigmente, Entformungsmittel, Fließmittel und/oder Antistatika enthalten.
13. Verwendung der Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern.
14. Formkörper hergestellt aus Formmassen nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65